



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00326

(22) Data de depozit: 14/06/2022

(41) Data publicării cererii:  
28/10/2022 BOPI nr. 10/2022

(71) Solicitant:  
• ELSSA LABORATORY S.R.L.,  
STR. CRINULUI, NR.26, PITEȘTI, AG, RO

(72) Inventatori:  
• ANDREI VICTOR AUREL, STR.CRINULUI,  
NR.26, PITEȘTI, AG, RO;  
• MALINOVSCI VIOREL, STR.EXERCİȚIU,  
NR.101, BL.D21, SC.B, AP.5, PITEȘTI, AG,  
RO;  
• MOGA SORIN GEORGIAN, STR.FRAȚII  
GOLEȘTI, NR.108, BL.S4, SC.B, AP.26,  
PITEȘTI, AG, RO;

• COACĂ ELISABETA, STR.CRINULUI,  
NR.26, PITEȘTI, AG, RO;  
• MARIN ALEXANDRU HORIA,  
STR.CĂLUGĂRENI, NR.4, BL.P14, SC.A,  
AP.12, PITEȘTI, AG, RO;  
• BORĂSCU DUMITRU MIHAIL VICTOR,  
STR.BANAT, BL.B4, SC.C, AP.17, PITEȘTI,  
AG, RO

Această publicație include și modificările descrierii,  
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35  
alin. (2) din HG nr. 547/2008

(54) METODĂ PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA PROPRIETĂȚILOR  
MECANICE ȘI REZISTENȚEI LA COROZIUNE A  
OȚELURILOR PRIN SATURARE ÎN PLASMĂ  
ELECTROLITICĂ ÎN REGIM ANODIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de îmbunătățire a rezistenței la coroziune și a proprietăților mecanice ale oțelurilor prin tratamente de carburare și carbonitrurare în plasmă de electroliză în regim anodic. Metoda conform invenției utilizează o celulă specială cu facilități pentru răcirea și recircularea electrolitului, proba de tratat fiind introdusă foarte lent în electrolit pentru a asigura condiții de curgere laminară a electrolitului în vecinătatea probei, ceea ce asigură formarea în jurul probei a învelișului abur - gaz care face posibilă derularea celor două tratamente, astfel:

1) tratamentul de carburare prin saturare anodică are loc într-un electrolit bazat pe soluție apoasă de glicerină, la tensiuni cuprinse între 200...300 V timp de 3 min. producând pe oțelul austenitic 304L un strat superficial din carburi de Fe și Cr acoperite de magnetită, iar pe oțelul carbon OLC 37 un strat de carbură de Fe acoperit de magnetită, și

2) tratamentul de carbonitrurare prin saturare anodică în plasmă electrolitică are loc într-un electrolit bazat pe soluție apoasă de uree, la tensiuni cuprinse

între 240...280 V timp de 5 min., producând pe oțelul austenitic 316L un strat superficial de aproximativ 6 μm care acoperă o zonă de difuzie cu grosimea de 20 μm alcătuită din carbură și nitrură de Fe, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> și γ-FeN, acoperite de magnetită, rezultatele îmbunătățindu-se prin creșterea tensiunii de lucru astfel: la 280 V se obțin cele mai bune rezultate, densitatea curentului scăzând de 4 ori, microduritatea în strat crește de 2 ori și se îmbunătățesc proprietățile tribologice astfel încât valoarea coeficientului de frecare este cuprinsă între 0,48...0,5 pentru proba carbonitrurată față de 0,8...0,84 pentru proba netratată.

Revendicări inițiale: 1  
Revendicări amendate: 1  
Figuri: 12

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



*20*

**DESCRIEREA INVENȚIEI**

**METODĂ PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ȘI  
REZISTENȚEI LA COROZIUNE A OȚELURILOR, PRIN SATURARE ÎN  
PLASMĂ ELECTROLITICĂ ÎN REGIM ANODIC.**

invenția se referă la o metodă pentru obținerea pe oțeluri de straturi superficiale care îmbunătățesc comportarea la coroziune și proprietățile mecanice prin carburare și nitrocarburare în plasmă electrolitică, în regim anodic.

Procesele care au loc la trecerea unui curent electric printr-o celulă electrochimică în care aria suprafeței anodului este considerabil mai mică decât a catodului, ca urmare a creșterii tensiunii aplicate între anod și catod, sunt caracterizate prin existența unor praguri de tensiune. Pentru valori mici ale tensiunii, trecerea curentului electric prin volumul celulei este descrisă de legea lui Ohm, iar procesele la electrozi – de legile lui Faraday. Creșterea tensiunii duce la încălzirea electrolitului, în special în zona din fața anodului, deoarece în ea este concentrată aproape întreaga rezistență electrică a celulei electrolitice. Când tensiunea depășește valoarea critică  $U_1$  [1, Figura 2a] are loc vaporizarea electrolitului din jurul anodului și formarea unui înveliș abur-gaz VGE (Vapour-Gas Envelope). Inițierea VGE este cauzată de fierberea electrolitului și de produșii gazoși ai electrolizei. Pentru formarea unui înveliș continuu de vapori și gaze, chiar și instabil, trebuie să se asigure în zona din fața anodului o energie suficientă pentru fierberea electrolitului. Energia electrică este eliberată în VGE unde rezistența electrică este maximă, sub formă de căldură care este transferată către electrod și electrolit. Numai trecerea prin învelișurile de vapori și gaze a unui curent electric de intensitate suficient de mare poate să asigure degajarea cantității de căldură necesară stabilizării VGE. Crescând în continuare tensiunea, trecerea curentului prin celulă are loc în impulsuri, datorită faptului că învelișul de abur-gaz care înconjoară anodul se condensează periodic după care se formează din nou, producându-se efecte acustice și optice. Atunci când tensiunea crește până la o valoare de prag  $U_2$  se formează un înveliș abur-gaz în stare staționară și continuă, similar cu o peliculă în fierbere. Învelișul de vapori și gaze devine stabil, prin el trece un curent staționar având pulsații mici. Cea de-a doua valoare critică  $U_2$  a tensiunii corespunde valorii de prag a câmpului electric, care asigură emisia ionilor electrolitului în învelișul de vapori și gaze și transportul lor spre anod. La baza transferului de sarcină prin VGE

*[Signature]*

19

anodic la tensiuni de până la 250–300 V, se află emisia de anioni și trecerea lor de la electrolitul în fierbere la anod sub acțiunea câmpului electric. Temperatura anodului crește brusc, instaurându-se regimul de încălzire la temperatură înaltă.

**Principiul tratamentului termo-electro-chimic consta în încălzirea piesei-anod în electrolit. Localizarea energiei sursei în zona piesei-anod duce la formarea în jurul piesei-anod a unui înveliș de abur-gaz și încălzirea ei pînă la temperaturi de 400-1000°C, ce se reglează marind sau micșorînd tensiunea aplicată la piesă-anod.**

Saturarea suprafețelor anodice cu elemente nemetalice cum ar fi O, C, N, B se realizează prin difuzie datorită diferenței de compoziție chimică dintre suprafața încălzită a electrodului metalic și învelișul de vapori; de obicei sunt folosite soluții apoase de acizi anorganici simpli, săruri adecvate care conțin elementele dorite și anumiți compuși organici. Speciile difuzante sunt alese astfel încât să devină ionizate negativ în electrolit și astfel să fie atrase în anvelopa de vapori sub influența câmpului electric aplicat și să fie accelerate în câmpul electric pentru a bombardă suprafața electrodului. Formarea compusului pe anod este însoțită și de un proces de oxidare; prin urmare, un strat de oxid poate fi prezent deasupra stratului de carbură, nitrură sau borură.

Vaporizarea din soluție a elementelor azot, carbon în zona de plasmă din jurul piesei-anod permite îmbunătățirea prin difuzie cu elementele din soluție a straturilor superficiale iar deconectarea tensiunii de lucru permite călirea piesei-anod în aceeași soluție prin condensarea rapidă a cămașii de plasmă.

Realizarea tratamentelor de saturare în plasmă electrochimică necesită menținerea temperaturii electrolitului la temperaturi mai mici de 30° C. Pentru menținerea temperaturii electrolitului este necesară circulația lui. Stabilizarea învelișului VGE staționar este favorizată de asigurarea unei **curgeri laminare** în zona anodului [2]. Amestecarea soluției asigură transportul rapid al electrolitului rece și micșorarea grosimii învelișului VGE, ceea ce favorizează creșterea intensității curentului electric și a ratei de încălzire. Mișcarea continuă a mediului în învelișul vapor-gaz (VGE) asigură furnizarea rapidă de componente saturante la piesele de prelucrat și îndepărtarea produșilor de reacție.



O rată mare de încălzire a pieselor de prelucrat (până la 100 °C /s) ca urmare a grosimii mici a VGE permite evitarea creșterii grăunților care este asociată cu deteriorarea proprietăților materialelor. În plus, grosimea mică a VGE contribuie la stabilizarea rapidă a condițiilor: concentrația de echilibru a difuzantului adsorbit se realizează în câteva secunde. Ca urmare, timpul de procesare este redus până la câteva minute.

Tensiunea de prag  $U_2$  depinde de compoziția electrolitului, de geometria incintei de electroliză și de condițiile hidrodinamice.

Realizarea practică a încălzirii anodice nu necesită creșterea tensiunii de la valori mici și trecerea prin etapele electrolizei și întreruperilor. La început se aplică pe probă o tensiune suficient de mare și numai după aceasta proba-anod se scufundă în soluție, **foarte lent**, pentru a permite formarea învelișului VGE stabil.

Proba care urmează a fi tratată este scufundată ca electrod de lucru - anod, într-o baie electrolitică cu compoziție adecvată [1].

**Metoda pentru obținerea pe oțeluri de straturi superficiale care conferă proprietăți superioare, care face obiectul acestei invenții este saturarea în plasmă electrolitică cu carbon (carburare) sau cu carbon și azot (carbonitrurare) în electrolit adecvat.**

Procesul de saturare în plasmă electrolitică prezintă următoarele avantaje:

Obținerea **rapidă** a unor straturi care conferă proprietăți superioare: rezistență la coroziune mai mare, duritate, rezistență la uzură, aderență la substratul metalic, rezistență la îmbătrânire.;

Nu se produc modificări ale proprietăților mecanice ale substratului;

Se pot prelucra piese cu forme geometrice complexe;

Zone de producție mici și micșorarea duratei procesului tehnologic, deoarece acesta nu necesită o pregătire minuțioasă a suprafeței pieselor (obligatorie pentru alte metode de ingineria suprafețelor);

Echipamentul este simplu și ușor de operat;

Metoda este ecologică, deoarece se folosesc electroliți alcalini și nu sunt implicate emisii de noxe, respectând condițiilor de protecție a mediului cu privire la tehnologiile de modificare a suprafețelor.

Proprietățile straturilor obținute prin saturare în plasmă electrolitică depind de o serie de parametri; compoziția electrolitului, regimul electric al procesului de

17

saturare, condițiile hidrodinamice și natura substratului (materialul tratat) influențează semnificativ compoziția, structura și proprietățile straturilor obținute.

Diferența în compoziția chimică între suprafața încălzită a electrodului metallic și învelișul de vapori este cauza proceselor de difuzie în tehnicile PES.

Pot avea loc atât procese de difuzie a elementelor în interiorul substratului metallic (saturare) cât și dinspre suprafața metalului spre exterior.

În funcție de electrolit, este posibilă saturarea compoziției cu elemente nemetalice cum sunt O, C, N, B (și combinații ale acestora) sau formarea de carburi ale unor metale de tranziție cum sunt W, Mo, V și altele. Saturarea suprafețelor cu elemente nemetalice se realizează în mod obișnuit folosindu-se soluții apoase ale unor simpli acizi anorganici, săruri potrivite conținând elementele dorite și unii compuși organici.

Electrolizii utilizați pentru nitrocarbura în plasmă electrolitică sunt de obicei soluții apoase de compuși organici care conțin azot și carbon de exemplu glicerină ( $C_3H_8O_3$ ), uree ( $CH_4N_2O$ ), clorură de amoniu ( $NH_4Cl$ ), azotat de amoniu ( $NH_4NO_3$ ), care se amestecă cu substanțe anorganice simple, de exemplu  $NaCl$ ,  $Na_2CO_3$  pentru îmbunătățirea conductivității electrice. De remarcat că ureea poate fi utilizată ca sursă de azot și carbon atât în tratamente anodice cât și catodice. Apariția azotului atomic și a carbonului pe suprafața de oțel se atribuie adsorbției și ulterior descompunerii termice a moleculelor organice și anorganice volatile care apar în VGE în timpul evaporării componentelor inițiale și posibilelor reacții chimice și electrochimice care au loc. Saturarea suprafeței este posibilă atât în cazul proceselor anodice cât și catodice.

Formarea compușilor pe anod este însoțită și de un proces de oxidare; prin urmare, un strat de oxid poate fi prezent deasupra stratului de carbură, nitrură sau borură. Pentru a evita oxidarea suprafeței, pot fi utilizate tehnici de polarizare catodică, dar electrolizii utilizați pentru tratamentele de saturare în regim catodic pot fi substanțe mai complexe, putând fi necesară utilizarea de substanțe organice toxice și/sau combustibile pentru tratamente eficiente.

De aceea obiectivul nostru este dezvoltarea unor tratamente anodice.

**M. Aliofkhazraei și colaboratorii** [3] folosesc un tratament de carbonitrurare a oțelului austenitic 316L în plasma electrolitică în regim catodic, în soluții de diferite concentrații de uree în apă, la care se adaugă  $Na_2CO_3$ , pentru obținerea de straturi protectoare anticorozive, urmărind optimizarea tratamentului. Concluzia este că



parametrii optimi ai tratamentului pentru mărirea rezistența la coroziune sunt: concentrația de uree 1150 g/L, conductivitatea electrică a electrolitului 360 mS/cm tensiunea aplicată 260 V, durata tratamentului 6 min.

Rezultatul: creșterea rezistenței la coroziune a straturilor; pentru eșantionul netratat  $i_{cor} = 1,52 \mu A/cm^2$ , pentru eșantionul tratat  $i_{cor} = 0,11 \mu A/cm^2$ .

Intensitatea curenților de coroziune care caracterizează proprietățile anticorozive ale straturilor, a fost determinată din curbele de polarizare potențiodinamică (metoda pantelor Tafel) în soluție 0,5M NaCl.

În cazul structurii superficiale obținute prin tratamentul optimizat microduritatea în strat ajunge la 1000HV față de 200 HV în substrat.

**Metoda folosită de Yu V Kusmanova și colaboratorii**, prezentată în lucrarea [4] pentru carbonitrurarea anodică în plasmă electrolitică a oțelului carbon OL – 20 folosește un electrolit apos bazat pe glicerină, nitrat de amoniu clorură de amoniu.

Este pusă în evidență o structură tipică a stratului de suprafață după nitrocarburarea anodică a oțelului carbon care cuprinde un strat de oxid poros, un strat exterior nitrocarburat, și un strat de difuzie interior cu o concentrație mare de carbon.

Stratul exterior nitrocarburat are o duritate relativ scăzută. Duritatea maximă observată la interfața dintre stratul exterior nitrocarburizat și straturile de difuzie interioară este atribuită celei mai mari concentrații totale de azot și carbon, care formează o soluție suprasaturată în austenită la temperatura tratamentului și o fază martensitică după răcire în electrolit. Au fost găsite condiții de tratare privind compoziția electrolitului (nu mai mult de 5%, azotat de amoniu și nu mai puțin de 15% clorură de amoniu, cu cu adaos de circa 8% glicerol) și parametrii tratamentului (temperatura 850°C timp de 10 min și 950°C timp de 5 min) care conduc la formarea de straturi nitrocarburate cu grosimea de până la 0,2 mm și o microduritate de până la 870 HV.

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția sunt:

-realizarea unei celule pentru tratamente PES care asigură condiții optime pentru tratamente prin saturare în plasmă electrolitică pe oțeluri;

-dezvoltarea unei metode care utilizează această celulă pentru obținerea pe oțeluri, prin tratamente de saturare în plasma electrolitică a unor straturi care

15

conferă proprietăți superioare: rezistență la coroziune, duritate, proprietăți tribologice

**-Celula pentru tratamente PES** cu facilități pentru răcirea și recircularea electrolitului și asigurarea condițiilor de curgere laminară a electrolitului în vecinătatea probei supuse tratamentului este prezentată în figura 1 (vedere de ansamblu) și figura 2 (prezența detaliată a Panoului de comandă figurat în stânga părții de sus a figurii 1). Celula este alcătuită din:

-Instalația frigorifică de răcire a celulei pentru tratamente PES formată din patru componente principale: compresorul (C) și condensatorul (K) care fac parte din agregatul frigorific, ventilul de laminare (VL) și vaporizatorul (V).

Valoarea temperaturii apei se reglează cu ajutorul termostatului instalației frigorifice de răcire.

-Circuitul hidraulic care asigură curgerea laminară a electrolitului în cuva de lucru prin scurgerea electrolitului din cuva 2 în cuva 3 și răcirea suplimentară a electrolitului prin recircularea electrolitului din cuva rezervor 1 în cuva de lucru;

Circuitul hidraulic este format din vasul interior al cuvei rezervor dublă, cuva de lucru dublă, un circuit confecționat dintr-un tub pentru aducerea electrolitului din cuva rezervor în cuva de lucru, pe care sunt montați 4 robinete și o pompă care asigură recircularea electrolitului din cuva rezervor în cuva de lucru. Surplusul de electrolit din vasul interior al cuvei de lucru, ajunge între pereții dubli ai acesteia și se scurge în cuva rezervor. În acest fel, se asigură răcirea suplimentară a electrolitului. Prin recircularea electrolitului se asigură agitarea și omogenizarea lui în cuva de lucru. Temperatura electrolitului din această cuvă este măsurată cu un termocuplu (NiCr-Ni).

-Dispozitivul de deplasare verticală a probei care permite introducerea foarte lentă a piesei de tratat (viteza reglabilă în intervalul 1-3 mm/s).

Pentru tratamente PES s-a folosit ca sursă de tensiune echipamentul IATTEPE – 01 produs de INDAELTRAC Craiova, dedicat tratamentelor în plasmă de electroliză, cu puterea de 25KW, care poate lucra în diferite regimuri de funcționare (anodic, catodic, alimentare cu tensiune continuă sau în pulsuri cu frecvență reglabilă și grad de acoperire reglabil, regim potențiostatic sau galvanostatic,  $U_{iesire}$  - setabilă între 0 ÷ 800V,  $I_{iesire}$  setabil între 0 ÷ 40A.).

Elementele de noutate ale celulei PES sunt:



A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive script.

14

- facilități pentru răcirea și recircularea electrolitului cu debit reglabil în intervalul 0, -3 L/min și asigurarea condițiilor de curgere laminară a electrolitului în vecinătatea probei supuse tratamentului;

- Dispozitivul de deplasare verticala a probei care permite introducerea foarte lentă a piesei de tratat (viteza reglabilă în intervalul 1-3 mm/s), ceea ce favorizează formarea învelișului abur-gaz care face posibil tratamentul PES.

**Metoda pentru obținerea de straturi care conferă proprietăți superioare: rezistență la coroziune, proprietăți mecanice, prin saturare în plasma electrolitică cu celula PES descrisă, presupune stabilirea parametrilor optimi ai tratamentului (compoziția electrolitului, regimul electric al procesului de saturare, debitul de recirculare al electrolitului)**

În continuare vom prezenta exemple concrete de realizare a metodei utilizând celula PĒS, pentru stabilirea experimentală prin teste succesive a compoziției electrolitului, a condițiilor de polarizare și a timpului de tratare care optimizează comportarea la coroziune a materialelor tratate.

Au fost supuse tratamentelor eșantioane de oțel inoxidabil 304L și 316L și eșantioane de oțel carbon OLC 37. Probele au forma paralelipipedică cu dimensiuni 14mm x 19mm x 2mm. Ele au fost șlefuite succesiv cu hârtie abrazivă SiC 240, 320 și 1200, după care au fost ultrasonate 10min în acetona.

Straturile protectoare obținute prin oxidare în plasmă electrolitică au fost caracterizate din punct de vedere al structurii și compoziției, prin metalografie, difracție de raze X, spectroscopie de fotoelectroni excitați cu raze X (XPS). Analiza de faza prin difracție cu radiații X a fost efectuată cu difractometrul RIGAKU Ultima IV, folosind radiația CuK $\alpha$ .

Analizele XPS au fost realizate cu spectrometrul de electroni ESCALAB 250, utilizându-se radiația monocromatizată Al K $\alpha$  (1486,6eV).

Comportarea la coroziune a fost evaluată prin teste electrochimice. Curbele de polarizare potentiodinamica au fost achiziționate cu sistemul electrochimic PARSTAT 4000 (Princeton Applied Research, USA), în intervalul de tensiune -0.25 to -1.5V cu viteza de scanare 1.0mV/s, într-o celula cu trei electrozi. Rezistența la coroziune a probelor a fost testată într-o soluție 3.5 wt.%, la temperatura camerei, prin metoda pantelor Tafel.

Grosimea straturilor a fost măsurată cu microscopul metalografic OLYMPUS GX 71.



A handwritten signature in black ink.



13

Probele au fost debitate cu ajutorul aparatului ISOMET 4000, apoi au fost impachetate în foita de Cu și înglobate în rășina termoplastică cu ajutorul presele de înglobat METAPRESS-A, METKOH. După înglobare probele au fost slefuite și lustruite (cu hârtie abrazivă de granulație 120-2400) cu mașina de slefuit tip BETA GRINDER-POLISHER- BUEHLER. După lustruire, probele au fost atacate metalografic în vederea evaluării stratului de difuzie (carburare/ carbonitrurare). Soluția de atac electrolitic: acid oxalic 10 %,  $U=6V$ , timp de 10-20 s. Determinările de microdurate au fost efectuate pe probele înglobate în rășină și atacate metalografic în vederea evidențierii microstructurii; s-a urmărit variația microduratei cu adâncimea, pentru evaluarea eficienței tratamentelor realizate. Microduratea Vickers a fost măsurată cu testerul pentru microdurate Future-tech FM-700 (Japonia), folosind un indentor Knoop cu diamant.

Testele tribologice au fost efectuate cu tribometrul produs de CSM (Elveția).

#### **Exemplul 1. Tratament de carburare pe oțel austenitic AISI 304L**

Compoziția electrolitului: soluție apoasă conținând 3 Kg glicerină, 1Kg  $Na_2CO_3$ , 20 Kg  $H_2O$ ; a fost realizat tratamentul la 220V, timp de 3 min.

Se formează un strat superficial uniform cu grosimea  $d \sim 35-40 \mu m$  alcătuit din carburi de Fe și Cr ( $Fe_3Cr$  și  $(Cr,Fe)_7C_3$ , acoperite de magnetită ( $Fe_3O_4$ ), după cum arată analiza metalografică (figura 3: a - Microstructura: strat superficial uniform  $d \sim 35-40 \mu m$ ; b - Structura substratului-structură austenitică, șiruri paralele de carburi), și analizele prin difracție de raze X (figura 4-Analiza de fază calitativă a spectrului de difracție pentru proba de oțel 304L carburat: Linii identificate: 1 -  $(Cr,Fe)_7C_3$  - [JCPDS 5-720], 2 -  $Fe_3O_4$  - [JCPDS-89-2355], 3-Substrat (304L), 4 -  $Fe_3C$  - [JCPDS-2867] ) și XPS (figura 5: a - profilul concentrației elementelor în adâncime- „depth profiling-ball cratering”, b - deconvoluția dubletului Fe 2p în spectrul corespunzător adâncimii de 5  $\mu m$ ). Densitatea curentului de coroziune pentru proba carburată este  $1,8 \mu A/cm^2$ , iar pentru proba netratată este  $5 \mu A/cm^2$ ; microduratea stratului este 300HV iar pentru proba netratată  $162 \pm 1.22$ . Valoarea coeficientului de frecare este cuprinsă între 0,4 și 0,45 pentru proba carburată față de 0,75-0,85 pentru proba netratată (figura 6: a- 304L martor, b - 304L carburat, Frecare uscată, forța de apăsare-1N, Bila de safir, 6 mm diametru, viteza de alunecare 5cm/s, raza de alunecare 2,5 mm).

#### **Exemplul 2. Tratament de carbonitrurare pe oțel austenitic 316L**



Compoziția electrolitului: soluție apoasă conținând 3 Kg uree , 2 Kg  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 20 Kg  $\text{H}_2\text{O}$ ; a fost realizat tratamentul la 240V, 260V, 280V, timp de 5 min.

Analiza metalografică pentru 316L carbonitratat la 280V pune în evidență formarea unui strat superficial de aproximativ 6  $\mu\text{m}$ , care acoperă o zonă de difuzie cu grosimea de aproximativ 20  $\mu\text{m}$ , conform figurii 7 (a - Microstructura – strat superficial uniform  $d \sim 6\mu\text{m}$ ; b - Structura substratului: structură austenitică, șiruri paralele de carburi).

Analiza de fază calitativă a spectrelor de difracție pentru probele de oțel 316L carbonitrate la 240 V, 260 V și 280 V este prezentată în figura 8: Difractograme: (S)-Substrat, (1) tratament la 240V, (2) tratament la 260V, (3) tratament la 280V; Linii identificate: 1 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [01-088-0866], 2 –  $\gamma\text{-FeN}$  [04-016-4995], 3 –  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  [00-017-0333], S – Fe [04-007-9753].

Microdunitățile superficiale măsurate în strat cresc cu creșterea tensiunii de lucru, având valorile: pentru 316L netratat  $167 \pm 1.24 \text{ HV}/0.5$ , pentru probele carbonitrate la 240V, 260V și 280V, respectiv  $202 \pm 3.36 \text{ HV}/0.5$ ,  $232.58 \pm 1.37 \text{ HV}/0.5$  și  $300.14 \pm 15.12 \text{ HV}/0.5$ .

Valoarea coeficientului de frecare este cuprinsa între 0,48 și 0,5 pentru proba carbonitratată față de 0,8-0,84 pentru proba netratată (figura 9: a- 316L martor, b – 316L carbonitratat, Frecare uscată, forța de apăsare-1N, Bila de safir, 6 mm diametru, viteza de alunecare 5cm/s, raza de alunecare 2,5 mm).

Comportarea la coroziune este îmbunătățită prin carbonitrare (figura 10 – Diagrame de polarizare pentru proba netratată și probele carbonitrate la 240V și 280V). Rezultatele obținute prin metoda pantelor Tafel referitoare la potențialul de coroziune  $E_{\text{cor}}$  (măsurată față de referiță - SCE) și densitatea de curent de coroziune  $i_{\text{cor}}$  sunt:

- pentru proba netratată:  $E_{\text{cor}} = -148\text{mv}$ ,  $i_{\text{cor}} = 5,21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ;
- pentru proba carbonitratată la 240V:  $E_{\text{cor}} = -151\text{mv}$ ,  $i_{\text{cor}} = 6,55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ;
- pentru proba carbonitratată la 280V:  $E_{\text{cor}} = -172\text{mv}$ ,  $i_{\text{cor}} = 1,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  .

### Exemplul 3. Tratament de carburare pe oțel carbon OLC 37

Compoziția electrolitului: soluție apoasă conținând 3 Kg glicerină, 1Kg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 20 Kg  $\text{H}_2\text{O}$ ; a fost realizat tratamentul la tensiunile 240V, 260V, 280V, 300V, timp de 3 min.

Analiza de fază calitativă a spectrelor de difracție pentru probele de oțel carburate la 240 V, 260 V, 280 V și 300V este prezentată în figura 11:



11

difractograme: (S)-Substrat, (1) tratament la 240V, (2) tratament la 260V, (3) tratament la 280V;(4) tratament la 300V; Linii identificate: 1 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [01-080-6402], 2 –  $\text{Fe}_3\text{C}$  [04-014-3173], S – Fe [04-007-9753].

În figura 12 sunt comparate diagramele de polarizare pentru proba netratată și probele tratate la diferite tensiuni de lucru.

Rezultatele obținute prin metoda pantelor Tafel referitoare la potențialul de coroziune  $E_{\text{cor}}$  (măsurată față de referiță - SCE) și densitatea de curent de coroziune  $i_{\text{cor}}$  sunt: pentru proba netratată:  $E_{\text{cor}} = -446$  mv,  $i_{\text{cor}} = 38,4$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; pentru proba carburată la 240V:  $E_{\text{cor}} = -117$ mv,  $i_{\text{cor}} = 3,9$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; pentru proba carburată la 260V:  $E_{\text{cor}} = -175$ mv,  $i_{\text{cor}} = 11,2$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; pentru proba carburată la 280V:  $E_{\text{cor}} = -153$ mv,  $i_{\text{cor}} = 5,4$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Pentru OLC netratat microduratea este  $133,80 \pm 7,91$ , pentru probele carurate la 200V, 220V, 240V, 260V, 280V, 300V microduratele măsurate sunt respectiv:  $156,2 \pm 3,77$   $\text{HV}_{0,5}$ ,  $162,4 \pm 2,88$   $\text{HV}_{0,5}$ ,  $159,84 \pm 3,89$   $\text{HV}_{0,5}$ ,  $164,95 \pm 12,21$   $\text{HV}_{0,5}$ ,  $162,33 \pm 7,67$   $\text{HV}_{0,5}$ ,  $290,88 \pm 10,68$   $\text{HV}_{0,5}$ .

### Concluzie

Tratamente scurte de carburare sau carbonitrurare prin saturare în plasmă electrolică îmbunătățesc rezistența la coroziune și proprietățile mecanice ale oțelurilor.

Tratamentul de carburare prin saturare în plasmă electrolică în electrolit bazat pe soluție apoasă de glicerină, la 220 V timp de 3 minute, produce pe oțel austenitic 304L un strat superficial uniform cu grosimea  $d \sim 35-40 \mu\text{m}$  alcătuit din carburi de Fe și Cr acoperite de magnetită ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) care îmbunătățește comportarea la coroziune (densitatea de curent de coroziune scade de 3 ori în urma tratamentului, duce la creșterea durtății de 2 ori și îmbunătățește proprietățile tribologice (valoarea coeficientului de frecare este cuprinsă între 0,4 și 0,45 pentru proba carburată față de 0,75-0,85 pentru proba netratată).

Tratamentul de carbonitrurare prin saturare în plasmă electrolică în electrolit bazat pe soluție apoasă de uree, la tensiuni în domeniul 240 – 280 V timp de 5 minute produce pe oțelul austenitic 316L un strat superficial de aproximativ  $6 \mu\text{m}$ , care acoperă o zonă de difuzie cu grosimea de aproximativ  $20 \mu\text{m}$  alcătuită din carbură și nitrură de Fe ( $\text{Fe}_7\text{C}_3$  și  $\gamma\text{-FeN}$ ) acoperite de magnetită. Tratamentul conduce la îmbunătățirea comportării la coroziune și a proprietăților mecanice, rezultatele îmbunătățindu-se prin creșterea tensiunii de lucru: la 280 V densitatea



10

curentului de coroziune scade de 4 ori, microduritatea în strat crește de 2 ori și îmbunătățește proprietățile tribologice (valoarea coeficientului de frecare este cuprinsă între 0,48 și 0,5 pentru proba carbonitrurată față de 0,8-0,84 pentru proba netratată).

Tratamentul de carburare prin saturare în plasmă electrolică în electrolit bazat pe soluție apoasă de glicerină, la tensiuni în domeniul 240-300 V timp de 3 minute pe oțel carbon OLC-37 produce structuri superficiale de carbură de Fe acoperită cu magnetită, care îmbunătățesc comportarea la coroziune și proprietățile mecanice, eficiența tratamentului crescând cu tensiunea de lucru: tratamentul la 280 V conduce la scăderea densității curentului de coroziune de 7 ori, pentru proba netratată  $E_{cor} = -446$  mv, pentru proba tratată la 280V,  $E_{cor} = -153$ mv; tratamentul la 300V conduce la creșterea microdurității în strat de mai mult de 2 ori.



A handwritten signature in black ink.

**FIȘA BIBLIOGRAFICĂ**

1.A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, "Plasma electrolysis for surface engineering", Surface and Coatings Technology 122 (1999) 73–93

2.S. Yu. Shadrin, A. V. Zhironov, P. N. Belkin, „Formation Regularities of Gaseous Vapour Plasma Envelope in Electrolyzer”, Электронная обработка материалов, 2016, 52(1), 110–116.

3.M.Aliofkhazraei, P.Taheri, A.Sabour Rouhaghdam, Ch.Dehghanian, "Systematic Study of Nanocrystalline Plasma Electrolytic Nitrocarburising of 316L Austenitic Stainless Steel for Corrosion Protection", J. Mater. Sci. Technol., Vol.23 No.5, 2007

4.Yu. V. Kusmanova, S. A. Kusmanov, A. R. Naumov, and P. N. Belkin, „Anode Plasma Electrolytic Nitrocarburizing of Steel in an Aqueous Electrolyte Based on Glycerol, Ammonium Nitrate, and Ammonium Chloride”, PROTECTION OF METALS AND PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES Vol. 52 No. 4 2016



A handwritten signature in black ink, consisting of a vertical line on the left and a horizontal line on the right, with a small flourish at the end.

## REVEDICĂRI

Invenția se referă la o metodă de îmbunătățire a rezistenței la coroziune și a proprietăților mecanice ale oțelurilor prin tratamente de carburare și carbonitrurare în plasmă de electroliză în regim anodic.

Metoda folosește o celulă specială cu facilități pentru răcirea și recircularea electrolitului, introducerea foarte lentă a probei de tratat în electrolit și asigurarea condițiilor de curgere laminară a electrolitului în vecinătatea probei supuse tratamentului, ceea ce asigură formarea în jurul probei a învelișului abur-gaz care face posibil tratamentul.

Tratamentul de carburare prin saturare anodică în plasmă electrolitică în electrolit bazat pe soluție apoasă de glicerină, la tensiuni în domeniul 200 – 300V timp de 3 minute, produce pe oțelul austenitic 304L un strat superficial din carburi de Fe și Cr acoperite de magnetită iar pe oțel carbon OLC 37 un strat de carbură de Fe acoperit de magnetită; stratul superficial obținut prin tratament îmbunătățește comportarea la coroziune și proprietățile mecanice.

Tratamentul de carbonitrurare prin saturare anodică în plasmă electrolitică în electrolit bazat pe soluție apoasă de uree, la tensiuni în domeniul 240 – 280 V timp de 5 minute produce pe oțelul austenitic 316L un strat superficial de aproximativ 6  $\mu\text{m}$ , care acoperă o zonă de difuzie cu grosimea de aproximativ 20  $\mu\text{m}$  alcătuită din carbură și nitrură de Fe ( $\text{Fe}_7\text{C}_3$  și  $\gamma\text{-FeN}$ ) acoperite de magnetită. Tratamentul conduce la îmbunătățirea comportării la coroziune și a proprietăților mecanice, rezultatele îmbunătățindu-se prin creșterea tensiunii de lucru (la 280 V se obțin cele mai bune rezultate: densitatea curentului de coroziune scade de 4 ori, microduritatea în strat crește de 2 ori și se îmbunătățesc proprietățile tribologice (valoarea coeficientului de frecare este cuprinsă între 0,48 și 0,5 pentru proba carbonitrurată față de 0,8-0,84 pentru proba netratată).

7

## DESENE EXPLICATIVE

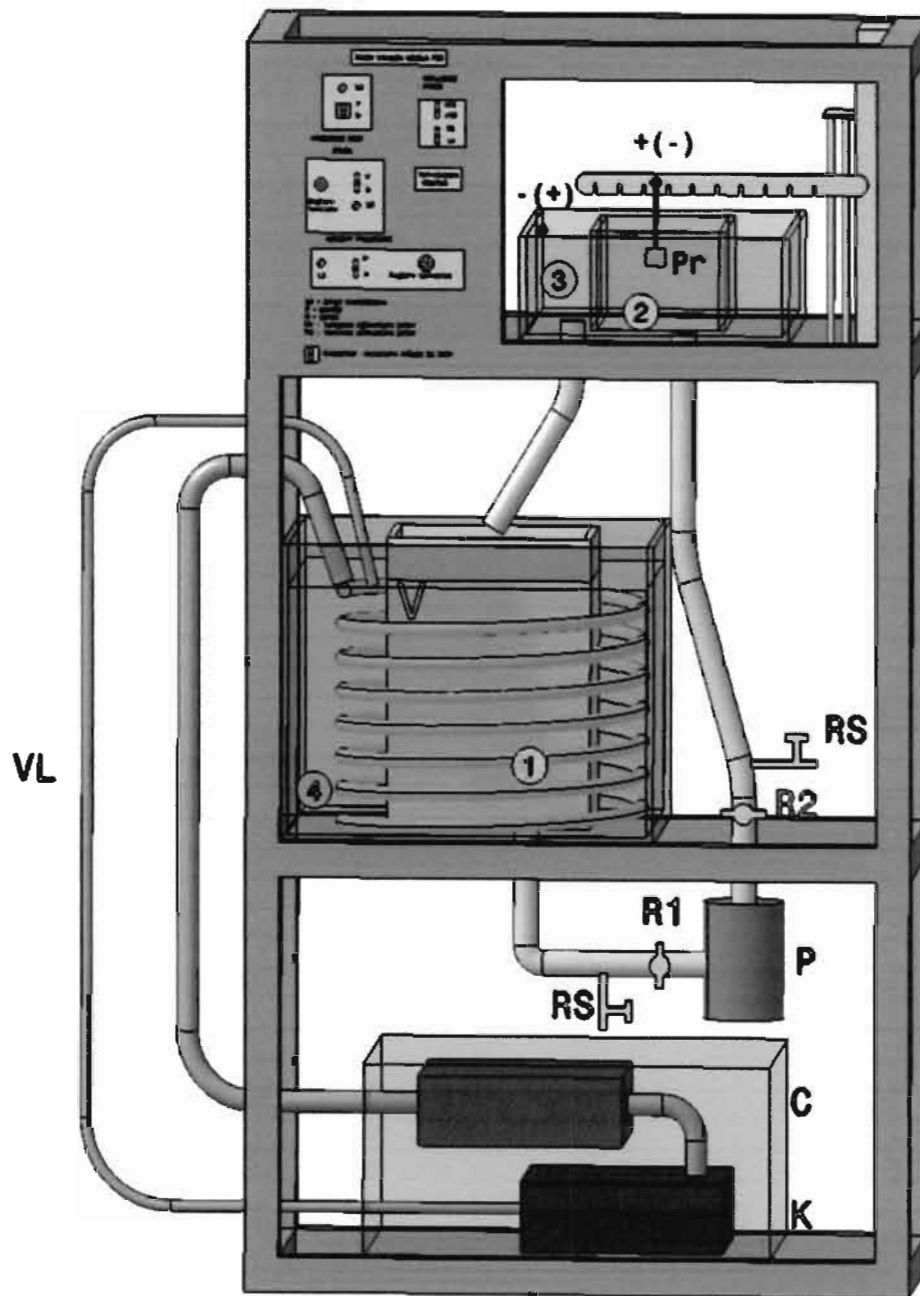


Figura 1

6

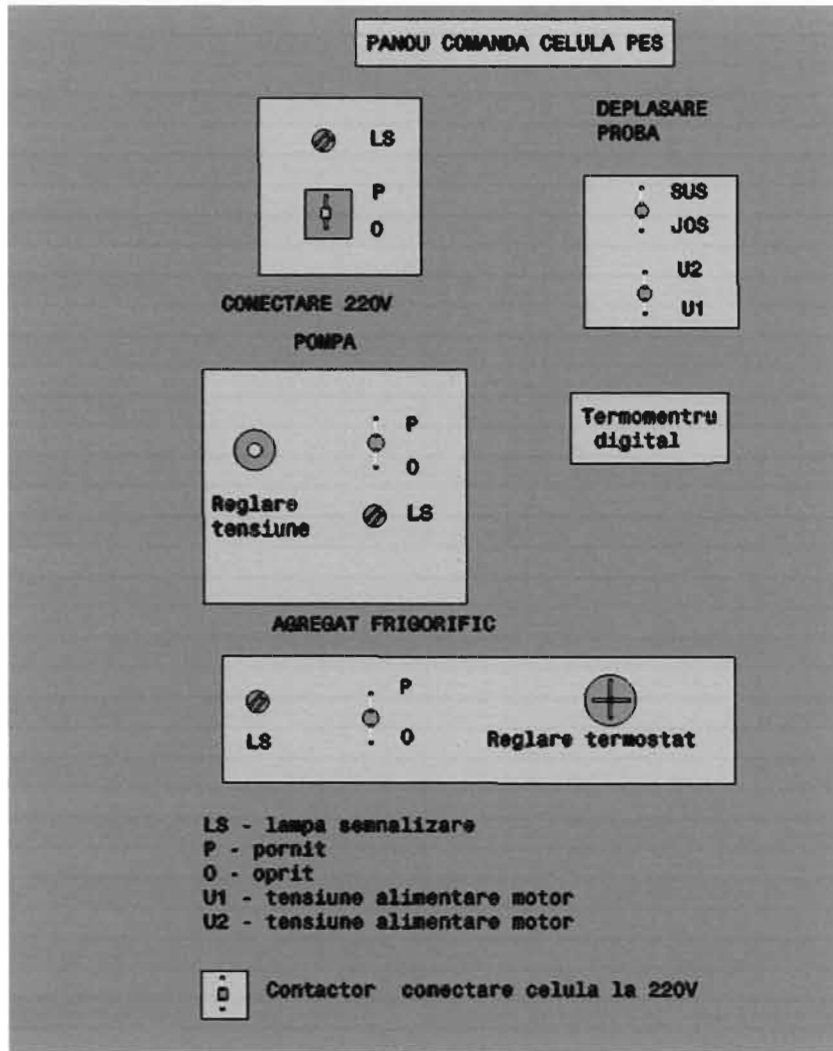


Figura 2

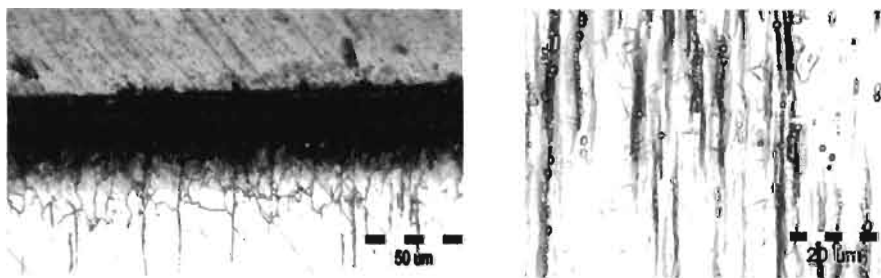


Figura 3





5

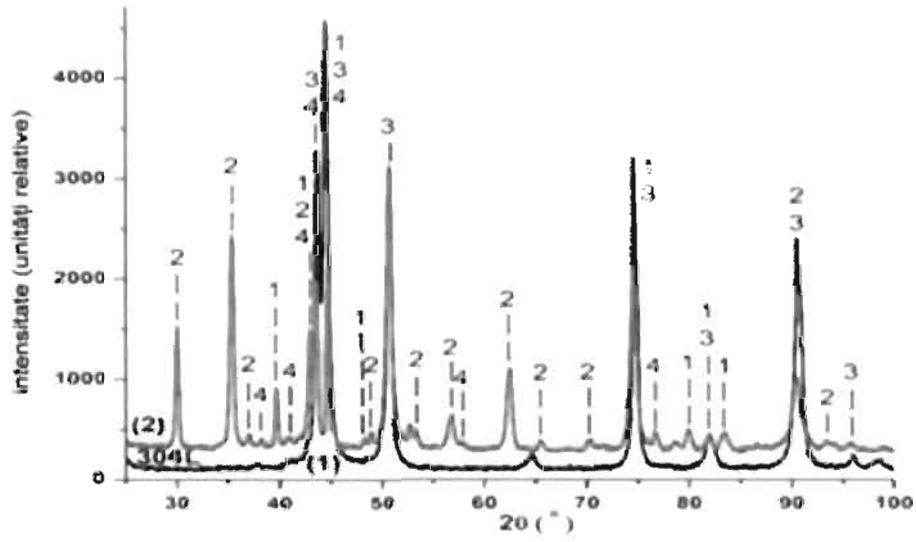


Figura 4

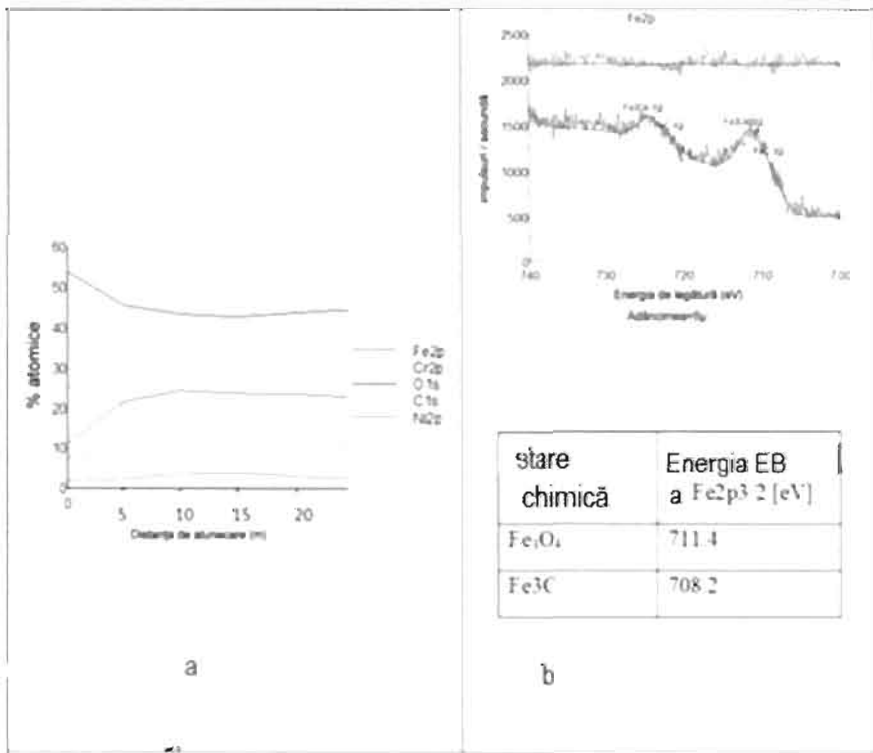


Figura 5



4

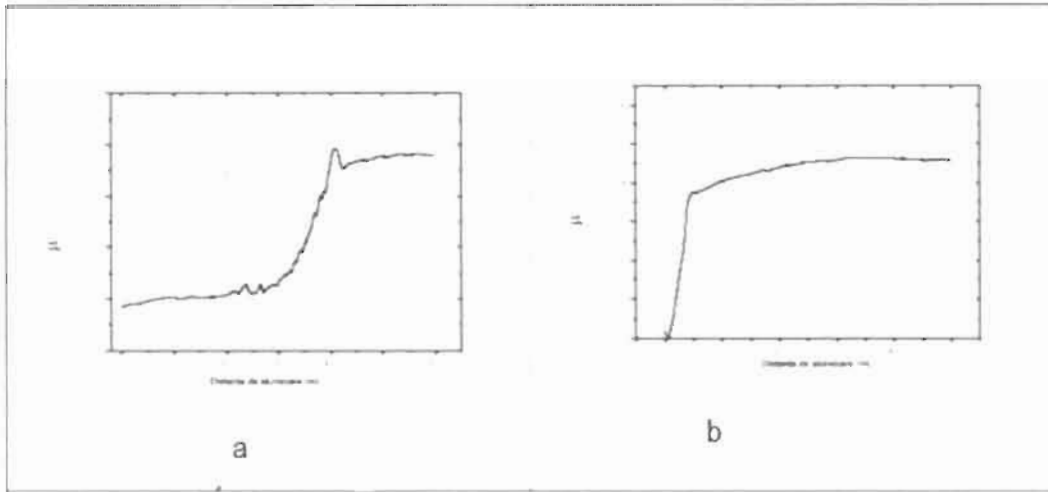


Figura 6

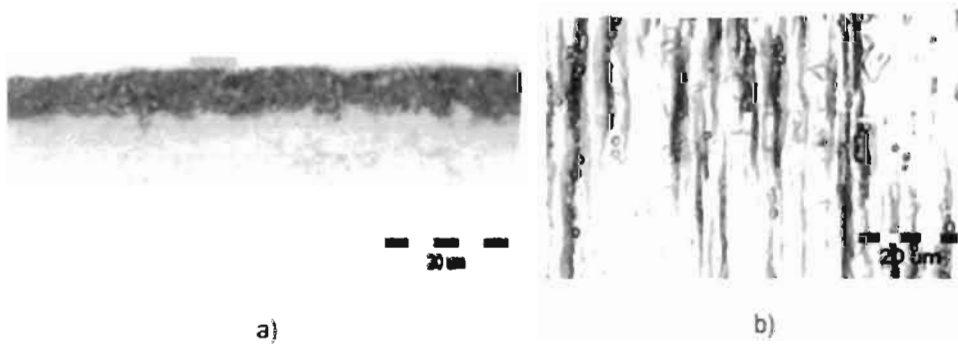


Figura 7

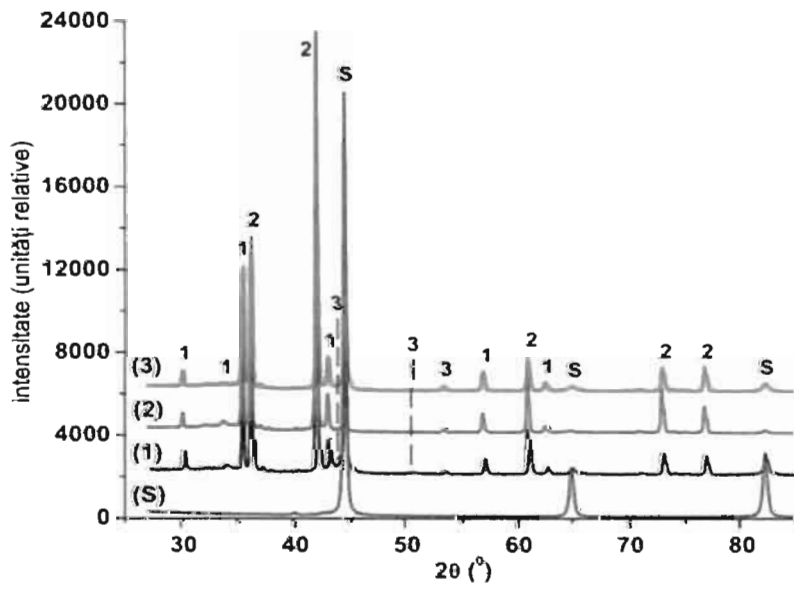


Figura 8



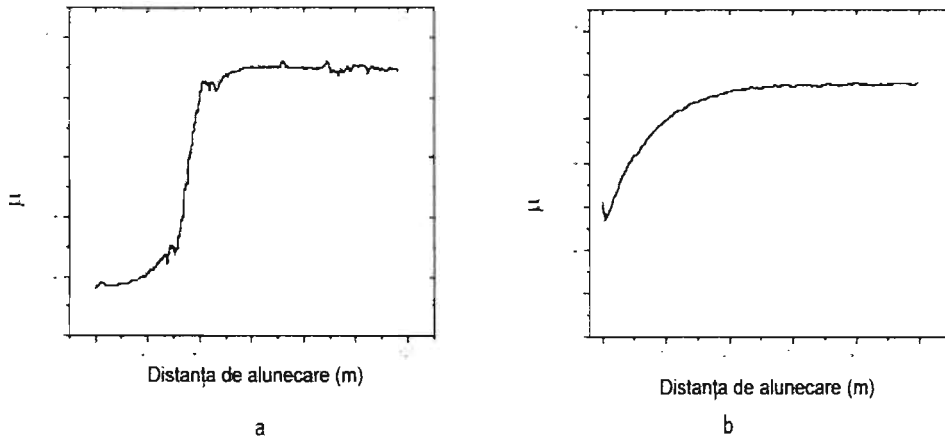


Figura 9

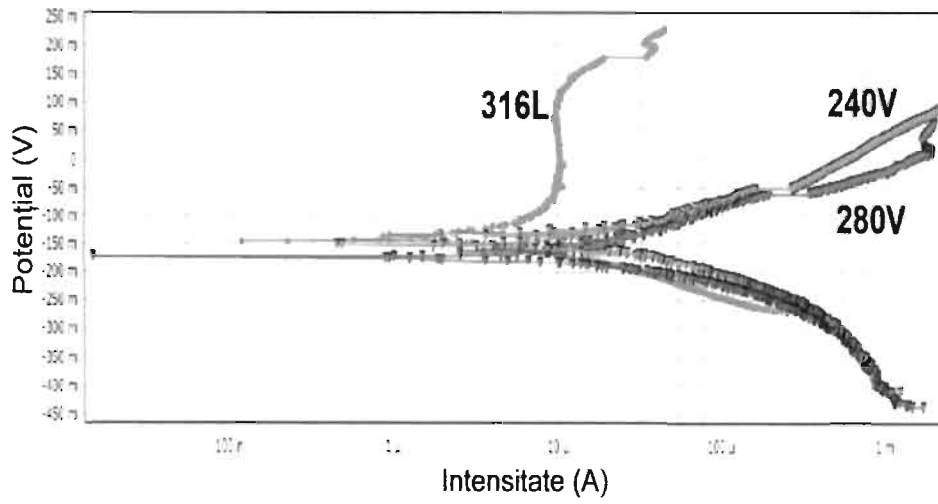


Figura 10

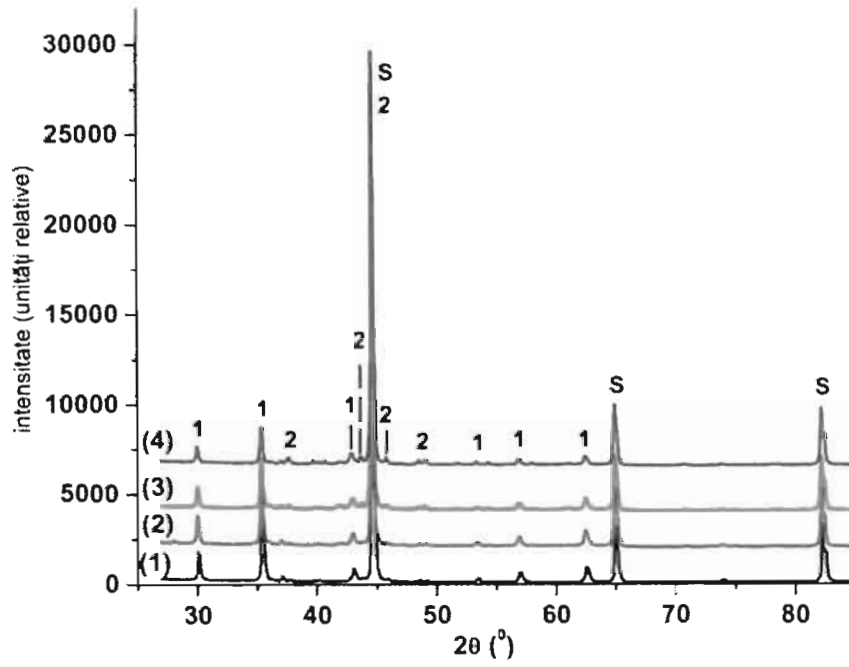


Figura 11

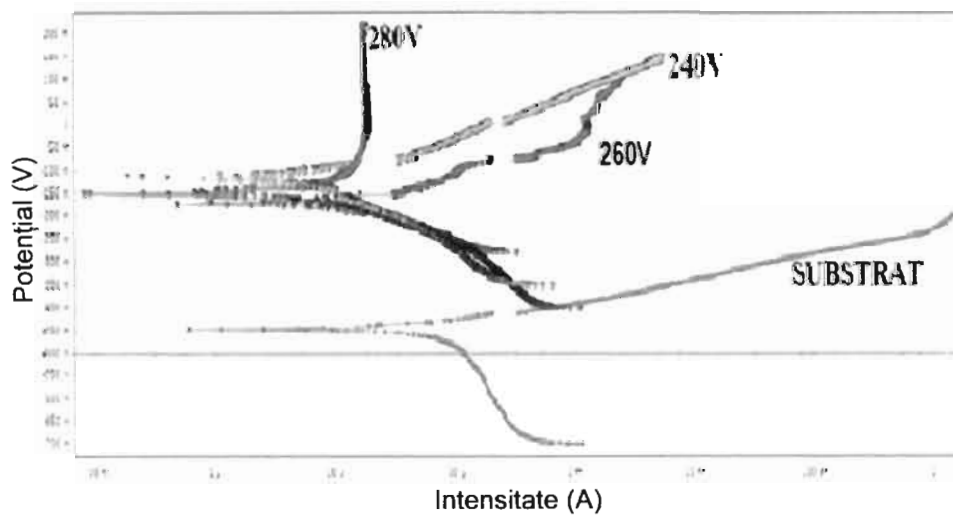


Figura 12



*[Handwritten signature]*

## REVENDICĂRI

Metodă de îmbunătățire a rezistenței la coroziune și a proprietăților mecanice ale oțelurilor prin tratamente de carburare și carbonitrurare în plasmă de electroliză în regim anodic **caracterizată prin aceea că utilizează o celulă specială cu facilități pentru răcirea și recircularea electrolitului și are următoarele etape:**

- introducerea foarte lent a probei de tratat în electrolit pentru a asigura condiții de curgere laminară a electrolitului în vecinătatea probei;
- formarea în jurul probei a învelișului abur-gaz care face posibilă derularea celor două tratamente, astfel: 1) tratamentul de carburare prin saturare anodică are loc într-un electrolit bazat pe soluție apoasă de glicerină, la tensiuni cuprinse între 200...300 V timp de 3 min. producând pe oțelul austenitic 304L un strat superficial din carburi de Fe și Cr acoperite de magnetită, iar pe oțelul carbon OLC 37 un strat de carbură de Fe acoperit de magnetită și 2) tratamentul de carbonitrurare prin saturare anodică în plasmă electrolitică are loc într-un electrolit bazat pe soluție apoasă de uree, la tensiuni cuprinse între 240...280 V timp de 5 min., producând pe oțelul austenitic 316L un strat superficial de aproximativ 6  $\mu\text{m}$  care acoperă o zonă de difuzie cu grosimea de 20  $\mu\text{m}$  alcătuită din carbură și nitrură de Fe,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  și  $\gamma\text{-FeN}$ , acoperite de magnetită, rezultatele îmbunătățindu-se prin creșterea tensiunii de lucru astfel: la 280 V se obțin cele mai bune rezultate, densitatea curentului de coroziune scăzând de 4 ori, microduritatea în strat crește de 2 ori și se îmbunătățesc proprietățile tribologice astfel încât valoarea coeficientului de frecare este cuprinsă între 0,48...0,5 pentru proba carbonitrurată față de 0,8...0,84 pentru proba netratată.

VICTOR Digitally signed  
by VICTOR-  
-AUREL AUREL ANDREI  
ANDREI Date:  
2022.08.23  
17:03:44 +03'00'